

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

corr. USSN 09/714,220

(11)Publication number : 2001-137659
 (43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.Cl.

B01D 53/70
 B01D 53/34
 B01D 53/86
 B01J 21/04

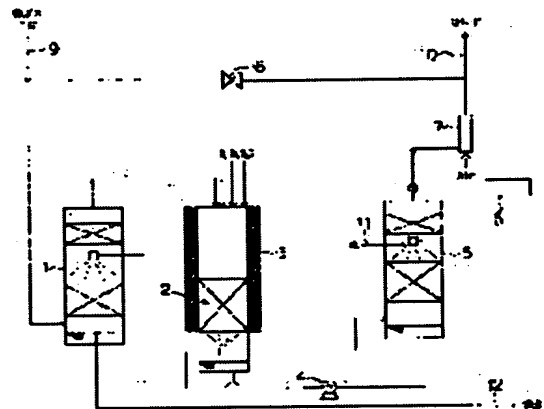
(21)Application number : 11-328411
 (22)Date of filing : 18.11.1999

(71)Applicant : EBARA CORP
 (72)Inventor : MORI YOICHI
 KYOTANI TAKASHI
 SHINOHARA TOYOJI

(54) METHOD AND DEVICE FOR TREATING WASTE GAS CONTAINING FLUORINE-CONTAINING COMPOUND**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a waste gas treating method high in decomposition ratio, effective for a long period and capable of removing an oxidizing gas, an acidic gas and CO at the same time and a device therefor.

SOLUTION: The treating device for the waste gas containing the fluorine- containing compound has a solid material treating device 1 for separating a solid material from the waste gas containing the fluorine-containing compound, an adding means for adding H₂ and/or H₂O or H₂ and/or H₂O and O₂ as a decomposition assistant gas into the waste gas from the solid material treating device, a heating decomposition device 3 for heating and decomposing the waste gas, into which the decomposition assistant gas is added, and packed with γ -alumina 2 heated to 600-900°C, an acidic gas treating device 5 for removing the acidic gas from the waste gas from the decomposed waste gas by heating and passages for successively connecting the devices and the treating device is preferably provided with an air ejector 7 having a function to control the pressure in the device.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-137659

(P2001-137659A)

(43)公開日 平成13年 5月22日 (2001.5.22)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
B 0 1 D 53/70		B 0 1 J 21/04	A 4 D 0 0 2
53/34	Z A B	B 0 1 D 53/34	1 3 4 E 4 D 0 4 8
53/86			Z A B 4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/04		53/36	G

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-328411

(22)出願日 平成11年11月18日 (1999. 11. 18)

(71)出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72)発明者 森 洋一

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(72)発明者 京谷 敬史

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(74)代理人 100096415

弁理士 松田 大

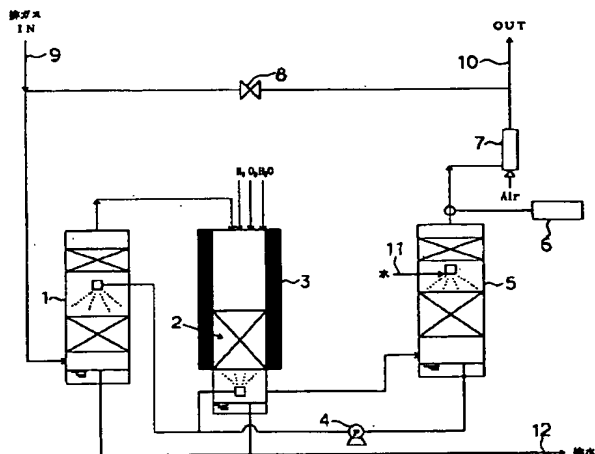
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法及び装置

(57)【要約】

【課題】 フッ素含有化合物の分解率が高く、長時間有効で酸化性ガス、酸性ガス、COを同時に除去できる排ガスの処理方法及び装置を提供する。

【解決手段】 フッ素含有化合物を含む排ガスから固形物を分離する固形物処理装置1と、該固形物処理装置からの排ガスに分解補助ガスとして H_2 及び/又は H_2O 、あるいは、 H_2 及び/又は H_2O と O_2 を添加する添加手段と、前記分解補助ガスを添加した排ガスを加熱分解する $600^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ に加熱したγ-アルミナ2を充填した加熱分解装置3と、該加熱分解した排ガスから酸性ガスを除去する酸性ガス処理装置5と、これらの装置を順次接続する経路とを有することを特徴とするフッ素含有化合物を含む排ガスの処理装置としたものであり、前記処理装置は、装置内の圧力を調整する機能を有する空気エジェクター7を設けるのがよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素含有化合物を含む排ガスを、該排ガス中の固形物を分離した後に、分解補助ガスとして H_2 及び／又は H_2O 、あるいは、 H_2 及び／又は H_2O と O_2 を添加し、 $600^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ の γ -アルミナと接触して加熱分解し、該分解ガスから酸性ガスを除去して処理することを特徴とするフッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法。

【請求項2】 前記フッ素含有化合物を含む排ガスは、半導体製造工程から排出されるパーフッ素化合物、フッ化炭化水素の他に、酸化性ガス、酸性ガス及び CO を含む排ガスであることを特徴とする請求項1記載のフッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法。

【請求項3】 フッ素含有化合物を含む排ガスから固形物を分離する固形物処理装置と、該固形物処理装置からの排ガスに分解補助ガスとして H_2 及び／又は H_2O 、あるいは、 H_2 及び／又は H_2O と O_2 を添加する添加手段と、前記分解補助ガスを添加した排ガスを加熱分解する $600^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ に加熱した γ -アルミナを充填した加熱分解装置と、該加熱分解した排ガスから酸性ガスを除去する酸性ガス処理装置と、これらの装置を順次接続する経路とを有することを特徴とするフッ素含有化合物を含む排ガスの処理装置。

【請求項4】 前記固形物処理装置又は酸性ガス処理装置が、水スクラバーであることを特徴とする請求項3記載のフッ素含有化合物を含む排ガスの処理装置。

【請求項5】 前記処理装置は、排ガスが通過する装置内の圧力を調整する機能を有する空気エジェクターを有すると共に、処理ガスの排出濃度を管理するためのFT-IR分析装置を有することを特徴とする請求項3又は4記載のフッ素含有化合物を含む排ガスの処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素含有化合物を含む排ガスの処理に係り、特に、半導体工業で C_2F_6 、 C_3F_8 、 CHF_3 、 SF_6 、 NF_3 のパーフッ素化合物やフッ化炭化水素（PFC）により半導体製造装置の内面等をドライクリーニングする工程や、各種成膜をエッチングする際に排出されるPFCの他に、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等の酸化性ガス、 HF 、 HCl 、 HBr 、 SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 、 COF_2 等の酸性ガスや CO を効率良く処理する方法と装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体工業においては、半導体製造工程の中で多種類の有害ガスが使用され、環境への汚染が懸念される。エッチング工程やCVD工程等からの排ガス中に含まれるPFCは、地球温暖化ガスとしてその除去システムの確立が急務とされている。従来からPFCの除去方法として、種々の破壊技術や回収技術が提案されており、特に破壊技術のうち触媒加熱分解方式として、

次の様な化合物、例えば、Pt触媒、ゼオライト系触媒、活性炭、活性アルミナ、アルカリ金属、アルカリ土類金属、金属酸化物などの使用が挙げられるが、いずれも有効な処理方法が見出されていない。また、半導体製造工程から排出される排ガス中には、PFCばかりではなく、他に F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等の酸化性ガス、 HF 、 HCl 、 HBr 、 SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 $SiBr_4$ 、 COF_2 等の酸性ガスや CO が含まれるが、これら有害ガスを完全に効果的に処理する方法が確立されていない。

【0003】 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 等の酸化性ガスは、湿式処理しようとした場合、水だけでは完全に処理することはできず、アルカリ剤や還元剤を使用する必要がある、管理や装置が複雑になる上にコストがかかる等の問題点があった。 CO は、Cu、Mn系の酸化剤等で分解除去する必要がある。PFCについては、アルミナを除去剤として用いる処理方法（特開平10-286434）があり、これは C_2F_6 に対して分子状酸素と接触させることを特徴としている。この方法では、 C_2F_6 の100%分解時の処理量は4.8L/Lと処理剤の寿命が短い上に、分解時に副生成物として発生する CO に関しては、何らの有効的な解決策を示しておらず、しかもPFC以外に共存する酸化性ガスや酸性ガスに対しても、これらを処理する手立てが開示されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術に鑑み、PFCの分解率が高く、長期間有効でしかも排ガス中に含まれる酸化性ガス、酸性ガスや CO を同時に有効に除去できるフッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法及び装置を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、フッ素含有化合物を含む排ガスを、該排ガス中の固形物を分離した後に、分解補助ガスとして H_2 及び／又は H_2O 、あるいは、 H_2 及び／又は H_2O と O_2 を添加し、 $600^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ の γ -アルミナと接触して加熱分解し、該分解ガスから酸性ガスを除去して処理することを特徴とするフッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法としたものである。前記処理方法において、フッ素含有化合物を含む排ガスは、半導体製造工程から排出されるパーフッ素化合物、フッ化炭化水素の他に、酸化性ガス、酸性ガス及び CO を含む排ガスとすることができる。

【0006】また、本発明では、フッ素含有化合物を含む排ガスから固形物を分離する固形物処理装置と、該固形物処理装置からの排ガスに分解補助ガスとして H_2 及び／又は H_2O 、あるいは、 H_2 及び／又は H_2O と O_2 を添加する添加手段と、前記分解補助ガスを添加した排ガスを加熱分解する $600^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ に加熱した γ -アルミナを充填した加熱分解装置と、該加熱分解した排ガスから酸性ガスを除去する酸性ガス処理装置と、これら

の装置を順次接続する経路とを有することを特徴とするフッ素含有化合物を含む排ガスの処理装置としたものである。前記処理装置において、固形物処理装置又は酸性ガス処理装置としては、水スクラバーを用いることができ、また、前記処理装置は、排ガスが通過する装置内の圧力を調整する機能を有する空気エジェクターを有すると共に、処理ガスの排出濃度を管理するためのFT-IR分析装置を有することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明では、フッ素含有化合物を含む排ガスを、先ず水スクラバー等の固形物処理装置に通す。その出口ガスを、600℃～900℃のγ-アルミナを充填した加熱分解装置に、分解補助ガスとしてH₂、O₂、H₂Oのいずれか1種類又は複数の成分を添加して、PFC、酸化性ガスやCOを酸性ガスとCO₂に完全分解する。発生する酸性ガスは、最終段で水スクラバー等の酸性ガス処理装置で除去するフッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法としたものである。また、本発明では、排ガスが通過する装置内の圧力を空気エジェクターで調整する機能を持ち、処理ガスの排出濃度を管理するためのFT-IR分析装置を組み込むことができる。

【0008】次に、本発明を詳細に説明する。PFC、酸化性ガス、酸性ガスやCOを含む排ガスを、先ず水スクラバー等の固形物処理装置に通す。ここでは、排ガスに含まれる固形物(SiO₂等)や後段の加熱分解装置内で固形化するおそれのあるSi化合物(SiF₄、SiCl₄、SiBr₄等)を除去する。固形物処理装置を通さず、直接加熱分解装置に上記排ガスを導入すると、装置内で目詰まりや閉塞をおこす要因になり、排ガスがγ-アルミナの充填層を流れなくなるおそれがある。またγ-アルミナの性能を低下させるおそれがある。前段の固形物処理装置に通すことで、固形物やSi化合物を含む酸性ガスは除去されるものの、F₂、Cl₂、Br₂等の酸化性ガスの一部とPFC、COは全量排出される。

【0009】この排ガスを、600℃～900℃に加熱したγ-アルミナに接触させて分解処理する際に、分解補助ガスとしてH₂、O₂、H₂Oのいずれか1種類又は複数の成分を添加することで、次の反応式にしたがい、これらは酸性ガスとCOに分解される。



【0010】すなわち、PFCはH₂とO₂又はH₂Oとの反応によりCO₂とHFに分解される。F₂等の酸性ガスはH₂又はH₂Oとの反応によりHFの酸性ガスに分解される。また、COはCO₂に酸化される。H₂、O₂、

H₂Oの添加量は、PFCについては、PFC中のF原子がHFになるのに必要なモル数以上のH₂ないしH₂Oと、C原子がCO₂になるのに必要なモル数以上のO₂とを加え、好ましくは上述のO₂の最小値に1モル加えたモル数以上のO₂を導入する。酸化性ガスについては、酸化性ガス中のハロゲン原子(X)が酸性ガス(HX)になるのに必要なモル数以上のH₂を導入する。加熱分解槽からの排ガス中には、酸性ガス(HX)とCO₂のみ存在し、後処理で水スクラバー等で処理することで、酸性ガスは完全に除去される。

【0011】本発明で使用されるアルミナは、均質な細孔分布を持たないγ体の結晶構造であればよい。形状は特に限定するものではないが、球状が取り扱い上好ましい。γ-アルミナの粒度は、排ガス通ガス時に通気抵抗が上昇しない範囲であれば、接触面積を大きくするために細かい方がよく、0.8mm～2.6mmが好ましい。通ガス時のγ-アルミナの温度は、600℃～900℃の範囲でよい。前段の固形物処理装置や後段の酸性ガス処理装置は、充填塔やスプレー塔が好ましく、散水できる構造であればよい。加熱分解装置には、H₂、O₂、H₂Oのいずれか1種類又は複数の成分を導入できる構造を有しておればよい。

【0012】図1に、本発明の排ガス処理装置のフロー概略図を示す。図1において、1は固形物処理装置、2はγ-アルミナ充填層、3は加熱分解装置、4は洗浄水循環ポンプ、5は酸性ガス処理装置、6はFT-IR分析装置、7は空気エジェクター、8はバイパスバルブである。PFC、酸化性ガス、酸性ガス、COを含んだ排ガス9は、先ずスプレー塔である固形物処理装置1に通ガスし、ここで固形物やSi化合物を除去する。その後、γ-アルミナ2を充填した加熱分解装置3に通ガスし、H₂、O₂、H₂Oを導入して、ここでPFC、酸化性ガス、COを酸性ガスとCO₂に分解する。さらに、後段のスプレー塔である酸性ガス処理装置5で酸性ガスを除去し、処理ガス10を排出する。また、これらの処理装置内の圧力を調整するために、空気エジェクター7を設け、処理ガスの管理のためFT-IR分析装置6を組み込んだ装置とする。スプレー塔に用いる水は、酸性ガス処理装置5のスプレー塔に水11を導入して用い、この使用済の水を洗浄水循環ポンプ4により、固形物処理装置1のスプレーに用いた後に、排水12として排出される。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

実施例1

径25mmの石英製カラムを用い、これに層高100mmとなるようにγ-アルミナを充填した。γ-アルミナは水澤化学製の市販品を用い(ネオビードGB-06)、粒径は0.8mmとした。これをセラミック電気

管状炉に装着し、処理剤層を800℃に加熱した。ここにN₂ガスで希釈したCF₄の他に、添加ガスとしてH₂やO₂を、それぞれ、CF₄のF原子量に対してH原子量が等原子比以上となるH₂量とし、O₂は導入するH₂量の等モル以上になるようにこれらの総ガス流量408 sccmで、流入濃度はそれぞれCF₄ 1%、H₂ 3.0%、O₂ 5.7%に調製した。処理性能をみるため、出口ガスを適宜分析し、CF₄の除去率が98%以下に下がった時点で通ガスを停止し、それまでの通ガス量からCF₄の処理量を求めた。CF₄等の分析は、質量検出器付ガスクロマトグラフ装置によった。その結果、通ガスを開始して920min後に、除去率が98%に下がり、この時点でのCF₄の通ガス量から処理量を求めると77L/Lとなった。この間のCOの排出濃度は、常時許容濃度(25ppm)以下であった。

【0014】比較例1

実施例1と同じ試験装置を用い、 γ -アルミナや充填量、温度は同じとした。総ガス流量は408 sccmで、N₂希釈のCF₄の他にSiF₄を混合し、他に添加ガスとしてH₂やO₂を、それぞれ、CF₄やSiF₄の総F原子量に対してH原子量が等原子比以上となるH₂量とし、O₂は導入するH₂量の等モル以上になるように、流入濃度はそれぞれCF₄ 0.95%、SiF₄ 0.97%、H₂ 5.3%、O₂ 6.0%に調製した。その結果、通ガスを開始して510min後に、CF₄の除去率が98%以下に下がり、この時の処理量は40L/Lと、CF₄単独通ガス時に比べてCF₄/SiF₄混合通ガス時では、処理量が約半分に低下し、また、この間COは常時許容濃度以下であった。

【0015】実施例2

実施例1と同じ試験装置を用い γ -アルミナや充填量、温度は同じとした。総ガス流量は408 sccmで、N₂希釈のCF₄の他にF₂を混合し、他に添加ガスとしてH₂やO₂を、それぞれ、CF₄やF₂の総F原子量に対してH原子量が等原子比以上となるH₂量とし、O₂は導入するH₂量の等モル以上になるように、流入濃度は、それぞれCF₄ 0.92%、F₂ 1.1%、H₂ 5.0%、O₂ 6.0%に調製した。その結果、通ガスを開始して25hr後に、CF₄の除去率が98%以下となり、この時の処理量は115L/Lと、CF₄単独通ガス時に比べて、CF₄/F₂混合通ガス時では、処理量が1.51倍増えていた。また、この間COやF₂は常時許容濃度以下(F₂の許容濃度は1ppm)であり、F₂はHFに分解されていた。

【0016】参考例1

実施例1と同じ試験装置で、 γ -アルミナや充填量、温度は同じとした。総ガス流量は408 sccmで、N₂希釈のCOの他に、O₂をCOがCO₂になるのに必要なモル数以上になるように、流入濃度はそれぞれCO 1.4%、O₂ 5.7%に調製した。その結果30mi

nの通ガスの間COは常時検出限界以下(2ppm)に処理され、全量CO₂に酸化されていた。

【0017】比較例2

実施例1と同じ試験装置で、 γ -アルミナや充填量、温度は同じとした。総ガス流量は408 sccmで、N₂希釈のCOの他に、H₂Oを流量比でCOの2.2倍に相当する量の0.090ml/min導入し、流入濃度はCO 1.3%に調製した。その結果、15minの通ガスでCOが1000ppmリークした。COはH₂Oの添加だけでは、許容濃度以下(25ppm)に処理できなかった。

【0018】参考例2

実施例1と同じ試験装置で、 γ -アルミナや充填量、温度は同じとした。総ガス流量は408 sccmで、N₂希釈のCOの他に、H₂Oを流量比でCOの1.8倍に相当する量の0.090ml/min導入し、O₂をCOがCO₂になるのに必要なモル数以上になるように、流入濃度はそれぞれCO 1.5%、O₂ 3.4%に調製した。その結果、通ガス3hr後においてCOは検出限界以下(2ppm)に処理されていた。COはO₂を添加することで、CO₂に酸化された。

【0019】実施例3

実施例1と同じ試験装置で、 γ -アルミナや充填量は同じで、温度を700℃にした。総ガス流量は408 sccmで、N₂希釈のCF₄の他に、H₂Oを流量比でCF₄の1.4倍に相当する量の0.040ml/min導入し、O₂はCF₄のC原子がCO₂になるのに必要なモル数以上を加え、流量濃度としてそれぞれCF₄ 0.89%、O₂ 3.0%に調製した。その結果、通ガス23hr後においてCF₄の除去率が98%に低下し、この時の処理量は110L/Lと、H₂、O₂添加時のCF₄処理量の1.4倍に増えていた。この間COは常時許容濃度以下に処理されていた。

【0020】比較例3

湿式での酸化性ガスや酸性ガスの処理効果をみるため、水洗浄塔(210mm ϕ ×430mm^h/ラシヒリング充填高さ170mm)に総排ガス量60L/min、散水量3.5L/minを導入し、流入濃度としてそれぞれF₂ 1100ppm、SiF₄ 1600ppm、Cl₂ 5100ppmに調製した。水洗浄槽出口でF₂ 11ppm、SiF₄ <1ppm、Cl₂ 3300ppmが検出され、SiF₄は処理されるものの、F₂、Cl₂が除去しきれずリークした。

【0021】実施例4

固形物処理装置として水洗浄塔(210mm ϕ ×430mm^h/ラシヒリング充填高さ170mm)を用い、加熱分解装置として予熱室と充填室を設け、酸性ガス処理装置として前と同じ水洗浄塔を使用した。酸性ガス処理装置の出口ガスをモニターするため、FT-IR分析装置(MATTSON製Infinity6000)を設

置し、装置内の圧力を調整するため空気エジェクター（大東製作所製 空気エジェクター）を備えた。固形物処理装置や酸性ガス処理装置に洗浄水をそれぞれ2L/min、4L/min通水した。加熱分解装置に空気10L/minと純水2.4ml/minを導入した。これの充填室にγ-アルミナ（水澤化学製/ネオビードGB-06）を15L入れた。

【0022】FT-IR分析装置の前段に排ガス中の水分を除去するためのガストライアー（PERMAPURE製 MD-70-72P）を加えた。空気エジェクターに空気30L/minを導入し、装置内の圧力を-0.5KPaの負圧に保った。総流量60L/minでN₂ベースにCF₄、SiF₄、F₂、COがそれぞれ0.5%、0.3%、0.3%、0.3%の濃度になる様に調製した。これを固形物処理装置に通した後に、水とO₂を加えながら触媒層を700℃に加温した加熱分解装置に通した。さらに酸性ガス処理装置に通ガスし、処理後のガスをFT-IRで連続的に測定した。その結果、10時間通ガスした時点で、CO₂のみ6900ppm検出され、CF₄、SiF₄、HF、COはすべて1ppm以下に処理されていた。F₂は別にイオンクロマトグラフで分析したが、不検出であった。

【0023】実施例5

実施例4と同じ処理装置や処理条件の下で、CF₄の代わりにC₂F₆を導入し、総流量60L/minでN₂ベースにC₂F₆、SiF₄、F₂、COがそれぞれ0.5%、0.3%、0.3%、0.3%の濃度になる様に調製した。これを同処理装置に通ガスし、酸性ガス処理装置の処理ガスをFT-IRで連続的に測定した。その結果として、10時間通ガスしたところで、CO₂のみ11000ppm検出され、C₂F₆、SiF₄、HF、COはすべて1ppm以下に処理できていた。F₂は同様にイオンクロマトグラフで分析したが検出されなかった。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、半導体製造工程から排出されるPFC、酸化性ガス、酸性ガスやCOを含む有害かつ地球温暖化を促進させる排ガスを高い分解率で長時間処理が行える効果がある。

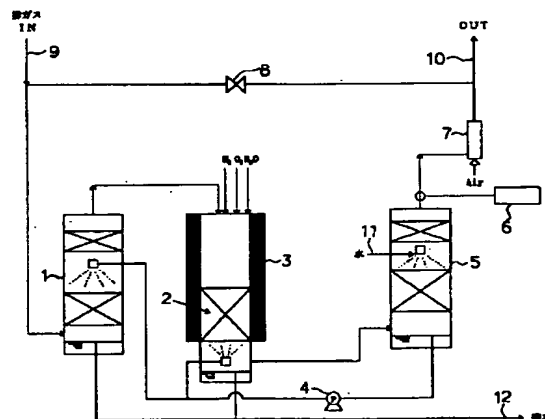
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排ガス処理装置のフロー概略図。

【符号の説明】

1：固形物処理装置、2：γ-アルミナ充填層、3：加熱分解装置、4：洗浄水循環ポンプ、5：酸性ガス処理装置、6：FT-IR分析装置、7：空気エジェクター、8：バイパスバルブ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 篠原 豊司
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

Fターム(参考) 4D002 AA08 AA17 AA22 AA26 AB01
AC10 BA02 BA05 BA14 CA01
CA03 CA07 DA35 DA46 DA54
DA70 EA02 EA05 GA01 GA02
GA03 GB02 GB11 HA02
4D048 AA11 AA13 AB03 AB05 AC01
AC06 AC10 BA03X BA41X
BB01 CA04 CC26 CC38 CC53
CD02 DA01 DA02 DA03 DA07
DA08 DA13
4G069 AA02 BA01A BA01B CA02
CA10 CA19 DA06 EA01Y
EB14Y EB18Y EC22X EC22Y